

Europe

## URKUNDE

Es wird hiermit bescheinigt,  
dass für die in der Patentschrift  
beschriebene Erfindung ein  
europäisches Patent für die in der  
Patentschrift bezeichneten Ver-  
tragsstaaten erteilt worden ist.

## CERTIFICATE

It is hereby certified that a  
European patent has been granted  
in respect of the invention  
described in the patent specifica-  
tion for the Contracting States  
designated in the specification.

## CERTIFICAT

Il est certifié qu'un brevet  
européen a été délivré pour  
l'invention décrite dans le  
fascicule de brevet, pour les  
Etats contractants désignés  
dans le fascicule de brevet.

Europäisches Patent Nr.

European patent No.

Brevet européen n°


1516076

Patentinhaber

Proprietor of the patent

Titulaire du brevet

Integran Technologies Inc.  
1 Meridian Road  
Toronto,  
Ontario M9W 4Z6/CA

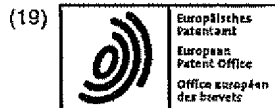


Alison Brimelow

Präsidentin des Europäischen Patentamts  
President of the European Patent Office  
Présidente de l'Office européen des brevets

München, den  
Munich,  
Fait à Munich, le

27.02.08



(11) EP 1 516 076 B1

(12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention  
of the grant of the patent:  
27.02.2008 Bulletin 2008/09

(51) Int Cl.:  
C25D 1/04 (2006.01) C25D 5/02 (2006.01)  
C25D 5/06 (2006.01) C25D 5/18 (2006.01)  
C25D 15/02 (2006.01)

(21) Application number: 02754753.8

(86) International application number:  
PCT/EP2002/007023

(22) Date of filing: 25.06.2002

(87) International publication number:  
WO 2004/001100 (31.12.2003 Gazette 2004/01)

(54) PROCESS FOR ELECTROPLATING METALLIC AND METALL MATRIX COMPOSITE FOILS,  
COATINGS AND MICROCOMPONENTS

VERFAHREN ZUR ELEKTROPLATTIERUNG VON METALLISCHEN UND METALL-MATRIX-  
COMPOSITE FOLIEN, BESCHICHTUNGEN UND MIKROKOMPONENTEN

PROCEDE DE PLACAGE ELECTROCHIMIQUE DE FEUILLES METALLIQUES ET DE COMPOSITES  
A MATRICE METALLIQUE, DE REVETEMENTS ET DE MICROCOMPOSANTS

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

(74) Representative: Altenburg, Udo  
Patent- und Rechtsanwälte  
Bardehle . Pagenberg . Dost .  
Altenburg . Geissler  
Postfach 86 06 20  
81633 München (DE)

(43) Date of publication of application:  
23.03.2005 Bulletin 2005/12

(60) Divisional application:  
07002944.2 / 1 826 294

(56) References cited:  
US-A- 2 961 395 US-A- 5 352 266  
US-A- 6 030 851 US-A- 6 080 504

(73) Proprietor: Integran Technologies Inc.  
Toronto,  
Ontario M9W 4Z6 (CA)

- QYFTOU P ET AL: "ELECTRODEPOSITION OF  
N/SIC COMPOSITES BY PULSE  
ELECTROLYSIS" TRANSACTIONS OF THE  
INSTITUTE OF METAL FINISHING, INSTITUTE OF  
METAL FINISHING, LONDON, GB, vol. 80, no. 3,  
May 2002 (2002-05), pages 88-91, XP001122455  
ISSN: 0020-2967
- SHRIRAM S ET AL: "ELECTRODEPOSITION OF  
NANOCRYSTALLINE NICKEL - A BRIEF REVIEW"  
TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL  
FINISHING, INSTITUTE OF METAL FINISHING,  
LONDON, GB, vol. 78, no. 5, September 2000  
(2000-09), pages 194-197, XP000956650 ISSN:  
0020-2967
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 014  
(C-146), 20 January 1983 (1983-01-20) & JP 57  
171691 A (TADASHI HOASHI; OTHERS: 02), 22  
October 1982 (1982-10-22)

(72) Inventors:  
• PALUMBO, Gino  
Toronto, Ontario M9P 2C3 (CA)  
• BROOKS, Iain  
Toronto, Ontario M4S 1N7 (CA)  
• MCCREA, Jonathan  
Toronto, Ontario M6G 2M2 (CA)  
• HIBBARD, Glenn, D.  
Toronto, Ontario M6G 3L7 (CA)  
• GONZALEZ, Francisco  
Toronto, Ontario M6S 1L8 (CA)  
• TOMANTSCHGER, Klaus  
Mississauga, Ontario L5N 2E8 (CA)  
• ERB, Uwe  
Toronto, Ontario M4Y 2P8 (CA)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 1 516 076 B1

Electrolyte circulation rate: None

Electrolyte Formulation:

300 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 45 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$   
 2 g/l Sodium Saccharinate  
 3 ml/l NPA-91  
 pH 3.0

Average grain size: 15-20nm  
 Hardness: 600Vickers

[0057] The nano-fingers exhibited a significantly higher contact force when compared to "conventional grain-sized" fingers.

#### Claims

1. Process for cathodically electrodepositing a selected metallic material on a permanent or temporary substrate in nanocrystalline form with an average grain size of less than 100 nm using pulse electrodeposition at a deposition rate of at least 0.05 mm/h, comprising:
  - providing an aqueous electrolyte containing ions of said metallic material, maintaining said electrolyte at a temperature in the range between 0 to 85°C, providing an anode and a cathode in contact with said electrolyte, passing single or multiple D.C. cathodic-current pulses between said anode and said cathode at a cathodic-current pulse frequency in a range of about 0 and 1000 Hz, at pulsed intervals during which said current passes for a  $t_{\text{on}}$ -time period in the range of about 0.1 to 50 msec and does not pass for a  $t_{\text{off}}$ -time period in the range of about 0 to 500 msec, and passing single or multiple D.C. anodic-current pulses between said cathode and said anode at intervals during which said current passes for a  $t_{\text{anodic}}$ -time period in the range of 0 to 50 msec, a duty cycle being in a range of 5 to 100% and a cathodic charge ( $Q_{\text{cathodic}}$ ) per interval being always larger than an anodic charge ( $Q_{\text{anodic}}$ ).
2. Process as claimed in claim 1, characterized in that the single or multiple D.C. cathodic-current pulses between said anode and said cathode have a peak current density in the range of about 0.01 to 20 A/cm<sup>2</sup>.
3. Process as claimed in claim 2, characterized in that the peak current density of the cathodic-current pulses is in the range of about 0.1 to 20 A/cm<sup>2</sup>, preferably in the range of about 1 to 10 A/cm<sup>2</sup>.
4. Process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that said selected metallic material is (a) a pure metal selected from the group consisting of Ag, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, V, W, Zn, or (b) an alloy containing at least one of the elements of group (a) and alloying elements selected from the group consisting of C, P, S and Si.
5. Process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the  $t_{\text{on}}$ -time period is in the range of about 1 to about 50 msec, the  $t_{\text{off}}$ -time period is in the range of about 1 to 100 msec and the  $t_{\text{anodic}}$ -time period is in the range of about 1 to 10 msec.
6. Process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the duty cycle preferably is in the range of 10 to 95 %, and more preferably is in the range of 20 to 80 %.
7. Process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the cathodic-current pulse frequency ranges from 10 Hz to 350 Hz.
8. Process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the deposition rate is preferably at least 0.075 mm/h and more preferably at least 0.1 mm/h.
9. Process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized by agitating the electrolyte at an agitation rate in the

range of 0 to 750 ml/(min.xA), preferably in a range of 0 to 500 ml/(min.xA).

10. Process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized by agitating the electrolyte at an agitation rate in the range of 0,0001 to 10 l/(min.xcm<sup>2</sup>) (liter per min per cm<sup>2</sup> anode or cathode area).
11. Process as claimed in claim 9 or 10, characterized by agitating the electrolyte by means of pumps, stirrers or ultrasonic agitation.
12. Process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized by a relative motion between anode and cathode.
13. Process as claimed in claim 12, characterized in that the speed of the relative motion between anode and cathode ranges from 0 to 600 m/min, preferably from 0.003 to 10 m/min.
14. Process as claimed in claim 12, characterized in that the relative motion is achieved by rotation of anode and cathode relative to each other.
15. Process as claimed in claim 14, characterized by a rotational speed of rotation of anode and cathode relative to each other ranging from 0.003 to 0.15 rpm and preferably from 0.003 to 0.05 rpm.
16. Process as claimed in claim 12 or claim 13, characterized in that the relative motion is achieved by a mechanized motion generating a stroke of the anode and the cathode relative to each other.
17. Process as claimed in claim 12 or 16, characterized in that the anode is wrapped in an absorbent separator.
18. Process as claimed in any of claims 1 to 17, characterized in that said electrolyte contains a stress relieving agent or a grain refining agent selected from the group of saccharin, coumarin, sodium lauryl sulfate and thiourea.
19. Process as claimed in any of claims 1 to 18, characterized in that said electrolyte contains particulate additives in suspension selected from pure metal powders, metal alloy powders or metal oxide powders of Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V and Zn, nitrides of Al, B and Si, carbon C (graphite or diamond), carbides of B, Bi, Si, W, or organic materials such as PTFE and polymers spheres, whereby the electrodeposited metallic material contains at least 5 % of said particulate additives.
20. Process as claimed in claim 19, characterized in that the electrodeposited metallic material contains at least 10 % of said particulate additives.
21. Process as claimed in claim 19, characterized in that the electrodeposited metallic material contains at least 20 % of said particulate additives.
22. Process as claimed in claim 19, characterized in that the electrodeposited metallic material contains at least 30 % of said particulate additives.
23. Process as claimed in claim 19, characterized in that said electrodeposited metallic material contains at least 40 % of said particulate additives.
24. Process as claimed in any of claims 19 to 23, characterized in that the particulate additives average particle size is below 10 µm, preferably below 1000 nm, more preferably below 500 nm and most preferably below 100 nm.
25. Micro component produced by a pulse electrodeposition process as claimed in any of claims 1 to 23, having a maximum dimension of 1 mm, an average grain size less than 100 nm, the ratio between the maximum dimension and the average grain size being greater than 10.
26. Micro component as claimed in claim 25, characterized in that the ratio between the maximum dimension of the micro component and the average grain size is greater than 100.
27. Micro component as claimed in claim 25 or 26, characterized by having a equiaxed micro structure.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum kathodischen Elektroabscheiden eines ausgewählten metallischen Materials auf einem dauerhaften oder zeitweisen Substrat in nanokristalliner Form mit einer Durchschnittskorngröße von weniger als 100 nm, unter Verwendung von Puls-Elektroabscheiden, mit einer Abscheidungs geschwindigkeit von wenigstens 0,05 mm/h, aufweisend:

Vorsehen eines wässrigen Elektrolyten, welcher Ionen des metallischen Materials enthält, Halten des Elektrolyten bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 bis 85° C, Vorsehen einer Anode und einer Kathode in Kontakt mit dem Elektrolyt, Durchleiten von einzelnen oder mehreren Gleichstromkathodenstromimpulsen zwischen der Anode und Kathode mit einer Kathodenstrompulsfrequenz in einem Bereich zwischen 0 und 1000 Hz zu gepulsten Intervallen, während denen der Strom für eine  $t_{an}$ -Zeitperiode im Bereich von ungefähr 0,1 bis 50 ms fließt und für eine  $t_{aus}$ -Zeitperiode im Bereich von 0 bis 500 ms nicht fließt, und Durchleiten von einzelnen oder mehreren Gleichstromanodenstrompulsen zwischen der Kathode und Anode zu Intervallen, während denen der Strom für eine  $t_{anodisch}$ -Zeitperiode im Bereich von 0 bis 50 ms fließt, wobei ein Arbeitszyklus im Bereich von 5 bis 100% ist und eine kathodische Ladung ( $Q_{kathodisch}$ ) pro Intervall immer größer als eine anodische Ladung ( $Q_{anodisch}$ ) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen oder mehreren Gleichstrom-Kathodenstromimpulse zwischen der Anode und der Kathode eine Spitzenstromdichte im Bereich von etwa 0,01 bis 20 A/cm<sup>2</sup> aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Spitzenstromdichte der Kathodenstrompulse im Bereich von etwa 0,1 bis 20 A/cm<sup>2</sup>, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 A/cm<sup>2</sup> liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das ausgewählte metallische Material (a) ein reines Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, V, W, Zn oder (b) eine Legierung, bestehend aus zumindest einem der Elemente der Gruppe (a) und legierenden Elementen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, S und Si.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  $t_{an}$ -Zeitperiode im Bereich von 1 bis etwa 50 ms liegt, die  $t_{aus}$ -Zeitperiode im Bereich von etwa 1 bis 100 ms und die  $t_{anodisch}$ -Zeitperiode im Bereich von etwa 1 bis 10 ms liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitszyklus bevorzugt im Bereich von 10 bis 95% liegt, und bevorzugter im Bereich von 20 bis 80% liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenstrom-Pulsfrequenz von 10 Hz bis 350 Hz reicht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidungs geschwindigkeit bevorzugt zumindest 0,075 mm/h und bevorzugter zumindest 0,1 mm/h ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch Umrühren des Elektrolyten bei einer Umrührgeschwindigkeit im Bereich von 0 bis 750 ml/min/A, bevorzugt im Bereich von 1 bis 500 ml/min/A.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch Umrühren des Elektrolyten bei einer Umrührgeschwindigkeit im Bereich von 0,0001 bis 10 l/min/cm<sup>2</sup> (Liter pro Minute per cm<sup>2</sup> Anoden- oder Kathodenfläche).
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet durch Umrühren des Elektrolyten mittels Pumpen, Rührwerken oder Ultraschallanregung.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch eine relative Bewegung zwischen der Anode und Kathode.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit der relativen Bewegung zwischen Anode und Kathode von 0 bis zu 600 m/min reicht, bevorzugt von 0,003 bis 10 m/min.

14. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die relative Bewegung durch Drehung der Anode und der Kathode relativ zueinander erreicht wird.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 14, **gekennzeichnet durch** eine Rotationsgeschwindigkeit der Rotation der Anode und der Kathode relativ zueinander, welche von 0,003 bis 0,15 Upm und bevorzugt von 0,003 bis 0,05 Upm reicht.
16. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die relative Bewegung durch einen eine mechanisierte Bewegung erzeugenden Hub der Anode und der Kathode relativ zueinander erreicht wird.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 12 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode in ein absorbierendes Abstandstück gewickelt ist.
18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt ein spannungssenkendes Mittel oder ein Kornverfeinerungsmittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe von Saccharin, Coumarin, Natriumlaurylsulfat und Thio-Harnstoff.
- 15 19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt aus Partikeln bestehende Zusätze in der Lösung enthält, ausgewählt aus reinen Metallpulvern, Metalllegierungspulvern oder Metalloxidpulvern von Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V und Zn, Nitriden von Al, B und Si, Kohlenstoff C (Graphit oder Diamant), Carbide von B, Bi, Si, W oder organische Materialien wie PTFE und Polymerkugeln, wobei das elektro-abgeschiedene metallische Material zumindest 5% der aus Partikeln bestehenden Zusätze enthält.
- 20 20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektro-abgeschiedene metallische Material zumindest 10% der aus Partikeln bestehenden Zusätze enthält.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektro-abgeschiedene metallische Material zumindest 20% der aus Partikeln bestehenden Zusätze enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektro-abgeschiedene metallische Material zumindest 30% der aus Partikeln bestehenden Zusätze enthält.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektro-abgeschiedene metallische Material zumindest 40% der aus Partikeln bestehenden Zusätze enthält.
- 35 24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 19 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Partikelgröße der aus Partikeln bestehenden Zusätze unter 10 µm liegt, bevorzugt unter 1000 nm, bevorzugter unter 500 nm, und am bevorzugtesten unter 100 nm.
- 40 25. Mikrokomponente, hergestellt durch ein Pulselektroabscheidungsverfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 23 beansprucht, welche eine maximale Abmessung von 1 mm aufweist, eine Durchschnittskorngröße kleiner 100 nm, wobei das Verhältnis zwischen der maximalen Abmessung und der Durchschnittskorngröße größer als 10 ist.
26. Mikrokomponente nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis zwischen der maximalen Abmessung der Mikrokomponente und der Durchschnittskorngröße größer als 100 ist.
- 45 27. Mikrokomponente nach Anspruch 25 oder 26, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie eine gleichachsige Mikrostruktur aufweist.

#### 50 Revendications

1. Procédé d'électrodéposition par voie cathodique d'un matériau métallique choisi sur un substrat permanent ou temporaire sous une forme nanocristalline avec une dimension de grain moyenne inférieure à 100 nm en utilisant une électrodéposition à impulsions à un débit de dépôt d'au moins 0,05 mm/h, comprenant :

55 la fourniture d'un électrolyte aqueux renfermant des ions dudit matériau métallique, le maintien dudit électrolyte à une température comprise dans la gamme entre 0 et 85°C, la fourniture d'une anode et d'une cathode en contact avec ledit électrolyte, le passage d'impulsions de courant cathodique de courant continu simples ou

# EP 1 516 076 B1

- 5 multiples entre ladite anode et ladite cathode à une fréquence d'impulsions de courant cathodique dans la gamme d'environ 0 à 1000 Hz, à des intervalles pulsés au cours desquels ledit courant passe pendant une période de temps  $t_{act}$  dans la gamme d'environ 0,1 à 50 ms et ne passe pas pendant une période de temps  $t_{désact}$  dans la gamme d'environ 0 à 500 ms et le passage d'impulsions de courant anodique de courant continu simples ou multiples entre ladite cathode et ladite anode à des intervalles pendant lesquels ledit courant passe pendant une période de temps  $t_{anodique}$  dans la gamme de 0 à 50 ms, un cycle de service dans la gamme de 5 à 100 % et une charge cathodique ( $Q_{cathodique}$ ) par intervalle qui est toujours supérieure à une charge anodique ( $Q_{anodique}$ ).
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les impulsions de courant cathodique de courant continu simples ou multiples entre ladite anode et ladite cathode ont une densité de courant de pic dans la gamme d'environ 0,01 à 20 A/cm<sup>2</sup>.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la densité de courant de pic des impulsions de courant cathodique se situe dans la gamme d'environ 0,1 à 20 A/cm<sup>2</sup>, de préférence dans la gamme d'environ 1 à 10 A/cm<sup>2</sup>.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit matériau métallique choisi est (a) un métal pur choisi parmi le groupe comprenant Ag, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, V, W, Zn ou (b) un alliage renfermant au moins un des éléments du groupe (a) et des éléments d'alliage choisis dans le groupe comprenant C, P, S et Si.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la période de temps  $t_{act}$  se situe dans la gamme d'environ 1 à environ 50 ms, la période de temps  $t_{désact}$  se situe dans la gamme d'environ 1 à 100 ms et la période de temps  $t_{anodique}$  se situe dans la gamme d'environ 1 à 10 ms.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le cycle de service se situe, de préférence, dans la gamme de 10 à 95 % et mieux encore se situe dans la gamme de 20 à 80 %.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la fréquence d'impulsions de courant cathodique se situe de 10 Hz à 350 Hz.
- 40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la vitesse de dépôt est, de préférence, d'au moins 0,075 mm/h et mieux encore d'au moins 0,1 mm/h.
- 45 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par l'agitation de l'électrolyte à une vitesse d'agitation dans la gamme de 0 à 750 ml/(min x A), de préférence dans une gamme de 0 à 500 ml/(min x A).
- 50 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par l'agitation de l'électrolyte à une vitesse d'agitation dans la gamme de 0,0001 à 10 l/(min x cm<sup>2</sup>) (litre par min par cm<sup>2</sup> de surface d'anode ou de cathode).
- 55 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé par l'agitation de l'électrolyte au moyen de pompes, d'agitateurs ou une agitation par ultrasons.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par un mouvement relatif entre l'anode et la cathode.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la vitesse du mouvement relatif entre l'anode et la cathode se situe de 0 à 600 m/min, de préférence de 0,003 à 10 m/min.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le mouvement relatif est obtenu par rotation de l'anode et de la cathode relativement l'une à l'autre.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par une vitesse de rotation de l'anode et de la cathode relativement l'une à l'autre dans la gamme de 0,03 à 0,15 tour par minute et, de préférence, de 0,003 à 0,05 tour par minute.
16. Procédé selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisé en ce que le mouvement relatif est obtenu par un mouvement mécanisé générant une course de l'anode et de la cathode relativement l'une à l'autre.

EP 1 516 076 B1

17. Procédé selon la revendication 12 ou 16, caractérisé en ce que l'anode est enveloppée dans un séparateur absorbant.
- 5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ledit électrolyte renferme un agent de libération de contrainte ou un agent de raffinage de grain choisi dans le groupe de la saccharine, de la coumarine, du lauryl sulfate de sodium et de la thiorée.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit électrolyte renferme des additifs particuliers en suspension choisis parmi les poudres de métal pur, les poudres d'alliage de métal et les 10 poudres d'oxydes métalliques de Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V et Zn, les nitrures de Al, B et Si, le carbone C (graphite ou diamant), les carbures de B, Si, W ou des matériaux organiques comme PTFE et des sphères de polymères, de sorte que le matériau métallique électrodéposé renferme au moins 5 % desdits additifs particuliers.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le matériau métallique électrodéposé renferme au moins 15 10 % desdits additifs particuliers.
21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le matériau métallique électrodéposé renferme au moins 20 % desdits additifs particuliers.
- 20 22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le matériau métallique électrodéposé renferme au moins 30 % desdits additifs particuliers.
23. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit matériau métallique électrodéposé renferme au moins 40 % desdits additifs particuliers.
- 25 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que la dimension de particule moyenne des additifs particuliers est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 1000 nm, plus particulièrement inférieure à 500 nm et mieux encore inférieure à 100 nm.
- 30 25. Microcomposant produit par un procédé d'électrodéposition à impulsions selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, ayant une dimension maximum de 1 mm, une dimension de grain moyenne inférieure à 100 nm, le rapport entre la dimension maximum et la dimension de grain moyenne étant supérieur à 10.
- 35 26. Microcomposant selon la revendication 25, caractérisé en ce que le rapport entre la dimension maximum du microcomposant et la dimension de grain moyenne est supérieur à 100.
27. Microcomposant selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente une microstructure équiaxiale.